

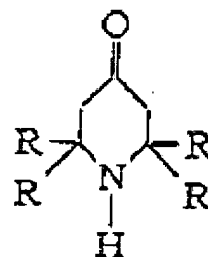
PURIFICATION OF 2,2,6,6-TETRAALKYL-4-PIPERIDINONE

Patent number: JP2282362
Publication date: 1990-11-19
Inventor: HIROWATARI NORIYUKI; others: 02
Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD
Classification:
- international: C07D211/44
- european:
Application number: JP19890102774 19890421
Priority number(s):

Abstract of JP2282362

PURPOSE: To obtain the subject compound having excellent hue purified to high purity in high recovery without coloring with passage of the time in simple operation by forming hydrate of 2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidinone using organic solvent and water, separating and purifying.

CONSTITUTION: Acetone or condensate of said acetone is reacted with NH₃ and preferably previously purified by distillation to obtain 2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidinone expressed by the formula (R is lower alkyl) having purity of about 95-99wt.%. Then, resultant compound is dissolved in organic solvent such as hexane preferably having miscibility with water so as a concentration of said compound to 10-80wt.%. Thus, water in an amount of 0.5-10 times mol to said compound is added to the above-mentioned system at from -30 deg.C to 50 deg.C for 0.1-5hr. under 1-10kg/cm² pressure to form monohydrate hardly soluble in organic solvent. Precipitated hydrate is separated by centrifuge, etc., and purified to afford the aimed purified compound expressed by the formula useful as producing raw material of light stabilizer of polymeric compound, etc.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-282362

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月19日

C 07 D 211/44

7180-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの精製方法

⑯ 特 願 平1-102774

⑰ 出 願 平1(1989)4月21日

⑱ 発 明 者 廣 渡 紀 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 蔵 野 義 人 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 古 屋 吉 朗 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉒ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

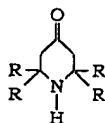
明 細 書

1. 発明の名称

2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



… (1)

(式中、Rはそれぞれ同一または異なる低級アルキル基である。)

で示される2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンを有機溶媒に溶解し、これに水を添加して1水和物を形成させ、析出した水和物を分離することを特徴とする2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジ

ノンの精製方法に関するものである。

〔従来の技術〕

2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンは一般にケトンまたはその縮合物とアンモニアとの反応により製造され、高分子化合物の光安定剤や漂白剤などの製造原料として使用されている。これらの用途に使用する2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンとしては、高純度のもの、特に着色のないものが要求されている。

従来、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの精製方法として蒸留精製法がある。この方法によれば、純度99.5重量%程度の高純度品を取得することができるが、空気に触れると着色する不純物が含まれており、保存時等に経時着色するという問題点があった。

また他の精製方法として、水和物の再結晶精製法がある。この方法は水から再結晶する、または先に水を加えて水和物を形成し、この水和物を加熱して溶媒に溶解後、冷却して結晶を析出させるという方法であり、この方法では得られる2, 2, 6,

6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの純度は高いが、回収率が低いという問題点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上記問題点を解決するため、高純度で色相も優れ、経時着色もない2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンを高回収率で得ることができる2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの精製方法を提案することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、一般式



(式中、Rはそれぞれ同一または異なる低級アルキル基である。)

で示される2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンを有機溶媒に溶解し、これに水を添加して1水和物を形成させ、析出した水和物を分離することとを特徴とする2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリ

リジノンの精製方法である。

本発明において精製の対象となる2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンは前記一般式〔1〕で示される化合物である。一般式〔1〕において、Rで示される低級アルキル基は炭素数1～4のものが一般的である。特にすべてのRがメチル基である2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノンは高分子化合物の光安定剤や漂白剤の製造原料として有用である。

このような2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンは、ケトン類またはその縮合物とアンモニアとの反応により製造されるが、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノンはアセトンまたはその縮合物とアンモニアとの反応により製造される。

本発明において精製の対象とする2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンは、上記のような方法により製造されたものをそのまま使用してもよいが、あらかじめ蒸留により予備精製した純度95～99重量%程度のものが好ましい。

本発明において精製に使用する有機溶媒として

- 3 -

は、2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンを溶解できるものであればよいが、水との混和性を有しないものが好ましい。このような溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、イソプロピルエーテル、トルエンなどがあげられ、ハロゲン等により置換したものでもよい。有機溶媒に溶解したときの2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの濃度は10～80重量%、好ましくは20～50重量%程度が好ましい。

本発明では2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンを有機溶媒に溶解した溶液中に水を添加して1水和物を形成させる。水の添加量は、2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンに対して0.5～10倍モル量、好ましくは1～2倍モル量が好ましい。

1水和物を形成するための反応温度は-30～50℃、好ましくは10～30℃、圧力は1～10Kg/cm²、好ましくは1～3Kg/cm²、反応時間は0.1～5時間、好ましくは0.5～2時間程度が適当である。反応は攪拌下に行うのが好ましく、反応器は槽型、

- 4 -

管型などの任意のものでよく、処理方式もバッチ式、連続式のいずれでもよい。

2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの1水和物は有機溶媒に難溶性であるため、1水和物の形成により2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノン1水和物は析出し、着色性成分その他の不純物は溶液中に残る。従って、固液分離により析出物を溶液から分離することにより、純度が高く着色性不純物を含まない2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノン1水和物を回収することができ、この場合、水の添加量が多ければ1水和物の生成も多く、2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンの回収率は高くなるが、1水和物の生成に必要な以上の水を加えると逆に回収率は悪くなる。固液分離の方法としては、遠心分離、濾過などの任意の方法が採用できる。

こうして得られる精製2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンは1水和物として純度99.9重量%以上となり、精製直後および経時の着色はなく、回収率も高い。

〔發明の效果〕

以上の通り、本発明によれば、簡単な操作により、高純度で色相も仮れ、経時着色もない2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノンを高回収率で得ることができる。

〔實施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。各例中、選過率以外の%は質量%である。

实施例 1

蒸留により取得した純度98.0%の2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノン(以下、TAAと略す)46.5gをヘキサン 67.4gに溶解し(TAA 40%)、20℃でTAA溶液を攪拌しながら、水5.3g(TAAと等モル量)を約10分間で滴下し、TAA 1水和物の結晶を析出させた。約30分間攪拌後、結晶を遠心分離により分離して乾燥し、42.3gの箱装TAA 1水和物を得た(回収率83.7%)。

精製 TAA 1 水和物をガスクロマトグラフィ分析 (検出器 FID) したところ、純度は 99.95% であり、透過率 (425nm) 97.5%、水分 9.8% であった。

また、空气中室温で2か月放置した後の透過率(425nm)は95.5%であった。なお、透過率(425nm)はTAA 2.5g(水は除く)をメタノールで25mlにメスアップして波長425nm、スリット幅1nm、セル10mmで測定した値であり、水分はカールフィッシャー法で測定した。

实施例 2 ~ 3

実施例 1 において、水の量を第 1 表に示す量に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を第 1 表に示す。

- 7 -

	水の量 (水/TAAモル比)	溶 媒 T A A 1 水 和 物			
		回 収 率 (%)	純 度 (%)	透過率 (425nm) (%)	
				溶 媒 直 接	2 か 月 放 置 後
実施例 2	1.25	90.5	99.97	97.0	94.8
実施例 3	1.50	93.3	99.92	96.5	94.2

- 9 -

- 8 -

实施例 4

蒸留により取得した純度 98.0% の TAA 38.7g をヘキサン 87.7g に溶解し (TAA 30%)、20℃ で TAA 溶液を攪拌しながら、水 6.6g (TAA の 1.5 倍モル量) を約 10 分間で滴下し、結晶を析出させた。約 30 分間攪拌後結晶を遠心分離して乾燥し、41.2g の精製 TAA 1 水和物を得た (回収率 92.1%)。

精製TAA 1水和物を分析したところ、純度99.95%、透過率(425nm)97.5%、水分10.1%であった。2か月放置後の透過率(425nm)は95.8%であった。

实施例 5

実施例 4 において、ヘキサンの使用量を 151g (TAA 20%) に変えた以外は実施例 4 と同様に行い、37.9g の精製 TAA 1 水和物を得た (回収率 90.0%)。

箱製TAA1水和物を分析したところ、純度98.97%、透過率(425nm)98.0%、水分10.0%であった。また2か月放置後の透過率(425nm)は95.9%であった。

实施例 6 ~ 9

—443—

- 10 -

実施例 1 において、ヘキサンの代わりに第 2 表に示す溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	溶 媒	精製 TAA 1 水和物			
		回 収 率 (%)	純 度 (%)	透過率 (425nm) (%)	
				精製直後	2 か月放置後
実施例 6	ペプチン	83.3	99.98	97.0	93.6
実施例 7	シクロヘキサン	83.5	99.97	96.8	93.3
実施例 8	インプロピル エーテル	68.6	99.95	95.6	93.1
実施例 9	トルエン	65.9	99.96	98.5	96.3

- 11 -

比較例 1

蒸留により取得した純度 98.0% の TAA 53.0g を 50~60℃ に加熱し、水 6.0g (TAA と等モル量) を加えて TAA 1 水和物を調製した。これに、ヘキサン 69g を加えて 60℃ に加熱して溶解し、攪拌しながらゆっくりと 25℃ まで降温し結晶を析出させた。得られた結晶を遠心分離して乾燥し、精製 TAA 1 水和物 34.8g を得た (回収率 59.2%)。

精製 TAA 1 水和物を分析したところ、純度 99.94%、透過率 (425nm) 99.5%、水分 11.7% であった。また 2 か月放置後の透過率 (425nm) は 94.5% であった。

比較例 2~5

比較例 1 において、ヘキサンの代わりに第 3 表に示す溶媒を用いた以外は比較例 1 と同様に行った。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	溶 媒	精製 TAA 1 水和物			
		回 収 率 (%)	純 度 (%)	透過率 (425nm) (%)	
				精製直後	2 か月放置後
比較例 2	水	53.0	99.96	99.5	94.5
比較例 3	シクロヘキサン	57.8	99.95	98.2	94.1
比較例 4	ペプチン	58.2	99.95	98.0	95.0
比較例 5	トルエン	48.0	99.98	99.0	91.7

- 12 -

比較例 6

蒸留により取得した純度 98.0% の TAA の透過率
(425nm) は 90.5% であったが、空气中室温で 2 か
月放置した後の透過率 (425nm) は 0% であった。

代理人 弁理士 柳 原 成